

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 02187153  
PUBLICATION DATE : 23-07-90

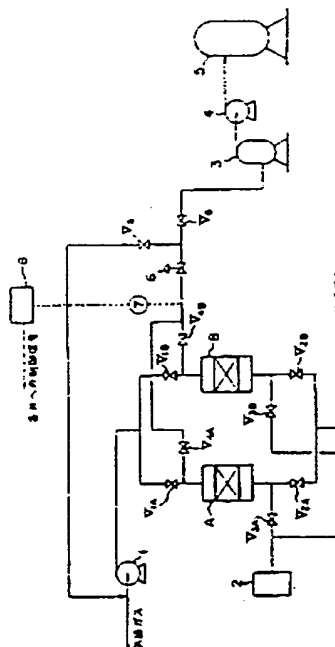
APPLICATION DATE : 12-01-89  
APPLICATION NUMBER : 01005470

APPLICANT : SUMITOMO HEAVY IND LTD;

INVENTOR : SHIBATA KENJI;

INT.CL. : B01J 49/00 B01J 20/34 C01B 31/20

TITLE : REGENERATING METHOD FOR  
AMINE-BASED ION EXCHANGE RESIN  
FOR ADSORBING CO<sub>2</sub>



ABSTRACT : PURPOSE: To prevent failure of regeneration and excess supply of steam by supplying steam having prescribed pressure to amine-based ion exchange resin packed in a tower wherein CO<sub>2</sub> has been adsorbed thereon and recovering gaseous CO<sub>2</sub> flow in a specified range of the pressure of gas discharged from the bottom of the tower.

CONSTITUTION: Solid amine is regenerated by introducing steam from the lower part of an adsorption tower B. CO<sub>2</sub> starts to be generated and a pressure sensor 7 detects pressure-rise. V<sub>5</sub> is closed by a signal sent from a controlling device 8 and V<sub>6</sub> is opened and recovery of CO<sub>2</sub> is started. CO<sub>2</sub> is sent to a storage tank 5 via a reservoir tank 3 and a compressor 4. When the regeneration approaches its finish stage, pressure is slowly lowered and furthermore pressure rise due to steam is observed just after CO<sub>2</sub> is scarcely generated. This is detected by the pressure sensor 7 and the adsorption towers A, B are changed over by a signal sent from the controlling device 8.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-187153

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)7月23日

B 01 J 49/00  
20/34  
C 01 B 31/20

G 8017-4G  
F 6939-4G  
B 8821-4G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 CO<sub>2</sub>吸着用アミン系イオン交換樹脂の再生方法

⑯ 特 願 平1-5470

⑰ 出 願 平1(1989)1月12日

⑱ 発 明 者 柴 田 憲 司 神奈川県平塚市夕陽ヶ丘63番30号 住友重機械工業株式会  
社平塚研究所内

⑲ 出 願 人 住友重機械工業株式会 東京都千代田区大手町2丁目2番1号  
社

⑳ 復代理人 弁理士 佐田 守雄 外1名

明 細 書

【技術的背景】

1. 発明の名称

CO<sub>2</sub>吸着用アミン系イオン交換樹脂の再生方法

2. 特許請求の範囲

1. CO<sub>2</sub>を吸着したアミン系イオン交換樹脂

を水蒸気と接触させて再生する方法に於いて、アミン系イオン交換樹脂が充填された塔に一定圧力の水蒸気を供給しながら、塔から排出されるガス流の圧力が最初に急上昇する時点T<sub>1</sub>から2度目に急上昇する時点T<sub>2</sub>までの間に排出される前記ガス流を高濃度CO<sub>2</sub>ガスとして回収し、2度目の圧力急上昇が感知されて時点T<sub>2</sub>で水蒸気の供給を停止することを特徴とするCO<sub>2</sub>を吸着したアミン系イオン交換樹脂の再生方法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明はCO<sub>2</sub>を吸着したアミン系イオン交換樹脂の再生方法に関する。

密閉空間に蓄積されたCO<sub>2</sub>を除去する場合には、一般にアミン系イオン交換樹脂(以下これを固体アミンと略称する)を充填した吸着塔にCO<sub>2</sub>含有空気を供給し、空気中のCO<sub>2</sub>を固体アミンに選択的に吸着させて除去する方法が採用されている。そして、CO<sub>2</sub>を吸着して疲弊した固体アミンは、吸着塔に充填したまま、これに100~120℃の飽和水蒸気と接触させる直接加熱方式によって再生し、再生終了後の吸着塔には再びCO<sub>2</sub>含有空気を吸着塔に供給される。つまり、固体アミンを充填した塔では吸着工程と再生工程とが繰り返されるが、吸着工程と再生工程とでは、ガスの流れを逆向きにするのが通例であって、例えば、第1図に示す如く、吸着工程でCO<sub>2</sub>含有空気を吸着塔の上部から供給し、CO<sub>2</sub>が除去された空気を吸着塔下部から取り出した場合には、再生工程では再生用水蒸気を吸着塔下部から供給し、固体アミンから解離したCO<sub>2</sub>は吸着塔上部から取り出される。

ところで、第1図に示すように、吸着塔の下部から飽和水蒸気を供給して内部に充填されている固体アミンを再生する場合、固体アミンの再生は次のように進行する。

①吸着工程が終了した直後の吸着塔内部には、固体アミンの充填層の上部空間及び下部空間と、充填層の空隙部分に空気が残留している(以下これを残留空気と言う)。

②再生用水蒸気が吸着塔の下部から供給されると、充填層の温度は下部から徐々に上昇してくるが、水蒸気が凝縮するため充填層上部への熱伝達は固体アミン粒子間の伝導のみで非常に遅い。

③CO<sub>2</sub>の固体アミンからの解離は、再生可能な温度に達した充填層下部から起り、解離したCO<sub>2</sub>は上方に押し出されるが、充填層上部は上記した理由によりまだ再生可能な温度に到達していないため、再吸着が起り、すぐには系外に排出されない。

④水蒸気は凝縮、蒸発を繰り返しながら充填層上

部へ移動して固体アミンを再生する。系内の残留空気はこの水蒸気の移動により徐々に系外に排出される。

⑤こうして固体アミンの再生が進行し、解離したCO<sub>2</sub>は再吸着ゾーンが消失した時点から急激に系外に排出される始める。

⑥再生が終了に近づくとき、再生にエネルギーを要しなくなるため、供給エネルギー>再生エネルギーとなり、水蒸気が凝縮しなくなり、充填層上部表面温度が急激に上昇し、再生がほぼ終了する。

吸着塔内で固体アミンを再生した場合には、上記したように、解離したCO<sub>2</sub>が吸着と脱着(解離)を繰り返しながら、充填層上部に移動するが、この現象がクロマトグラフに似ていることから、クロマト分離的再生と呼ばれる。

第2図は、第1図に示すような吸着塔の下部から水蒸気を供給し、塔内の固体アミンを再生する場合に於いて、第1図にa,b,c,d,eで示す固体アミン充填層部位の温度変化と、固体アミ

ンからのCO<sub>2</sub>発生速度変化を再生時間との関係で示す模式図である。第2図において、曲線a,b,c,d,eが各部位の温度が上昇せずに安定している時間帯は、各曲線に対応する充填層の部位に存在する固体アミンが再生状態にあることを意味し、供給エネルギーと再生エネルギーがバランスしていることを示している。また、第2図において、符号のない曲線はCO<sub>2</sub>発生速度の変化を示す曲線である。

#### 【従来の技術とその課題】

CO<sub>2</sub>を吸着して緩衝した固体アミンは、上に述べた通り、飽和水蒸気を使用して再生することができ、従来もこの方法が採用されているが、従来法では次のいずれかを目安にして再生処理を終了させている。その一つは、充填層上部表面の温度が100℃に達したことを検知し、その時点で再生工程を終了させるものであり、他の一つは、再生時間を固定し、これに見合った速度で水蒸気を供給するものである。

しかしながら、第2図からも頷ける通り、充

填層上部表面の温度が100℃に到達しても、その時点ではCO<sub>2</sub>発生速度がゼロになっていないので、再生は完了していない。従って、前者の方法で再生工程を終了させて吸着工程に切り換えた場合には、吸着塔内に充填している高濃度CO<sub>2</sub>が処理ガス中に混入してしまう不都合があるばかりでなく、固体アミンの再生も不十分であるので、その吸着性能も低下する。一方、後者の方法は吸着時間も固定できるので、制御が簡単であり、系全体が安定している場合には有効な方法であると言える。しかし、外気温の変動、固体アミンの保有水分量の変動等起因して、再生所要時間も変動するため、こうした変動が起った場合には、水蒸気を過剰供給してしまう事象や、所定時間内に再生を完了できない事象が生ずる心配がある。

また、再生工程で得られる高濃度CO<sub>2</sub>を回収する手段について、例えば、従来法では次のような手段が採用されている。その一つは、隔置CO<sub>2</sub>濃度計を再生ガスラインに挿入し、再生

ガス中の $\text{CO}_2$ 濃度を検知してラインを $\text{CO}_2$ 回収側に切り換えるものであるが、 $\text{CO}_2$ 濃度計の応答が遅い、再生ガス中の水分の隔膜への結露により誤差が大きい等の問題がある。他の一つは、タイマーによってラインを $\text{CO}_2$ 回収側に切り換えるもので、系全体が安定していれば、 $\text{CO}_2$ が発生し始める時間もほぼ同じなので、タイマーによる切り換えで高濃度 $\text{CO}_2$ の回収は可能である。しかし、不安定な系では安定した濃度で $\text{CO}_2$ を回収することができない。

#### 【課題を解決するための手段】

本発明の再生方法は、 $\text{CO}_2$ を吸着して緩衝した固体アミンが充填された吸着塔に、一定圧力の水蒸気を供給しながら、この吸着塔から排出されるガス流の圧力変動をモニターし、その圧力が最初に急上昇する時点 $T_1$ から次に急上昇する時点 $T_2$ までの期間に、前記吸着塔から排出されるガス流を高濃度 $\text{CO}_2$ ガスとして回収し、2度目の圧力急上昇が感知された時点 $T_2$ で、前記吸着塔への水蒸気の供給を停止す

ることを特徴とする。

#### 【作用】

吸着塔に一定圧力の水蒸気を供給し、吸着塔内に充填されている緩衝固体アミンを再生する場合、固体アミンから解離した $\text{CO}_2$ の発生速度パターンと、吸着塔から排出されるガス流の圧力変化パターンとは、再生終了時を除くすると、殆ど一致する。第3図(a)及び第3図(b)はそれぞれ $\text{CO}_2$ の発生速度パターンと、吸着塔から排出されるガス流の圧力変化パターンを示す模式図であるが、図示の通り、両パターンは再生終了時を除いてよく一致している。

再生工程を水蒸気の供給開始から $\text{CO}_2$ が発生し始めるまでの前期と、 $\text{CO}_2$ が発生し始めてから再生終了までの後期に区分して、第3図(b)に示す圧力変化を詳述すると、前期では供給された水蒸気が吸着塔の充填層内部で凝縮する。また、解離した $\text{CO}_2$ も再吸着されるため、吸着塔から排出されるガス流の圧力変動(上昇)は、塔内残留空気の流れに起因するもののみで、

激々たるものに過ぎない( $T_1$ 参照)。

再生後期では、固体アミン充填層の再吸着ゾーンがなくなることによって、急激に $\text{CO}_2$ が発生し始める関係で、排出ガス流の圧力も急激に上昇し始める( $T_2$ 参照)。その後も $\text{CO}_2$ 発生速度に応じた圧力変動を示し、再生が終了に近づく、と、圧力も低下してくる。

ここまでは $\text{CO}_2$ による圧力変化であるが、再生が終了すると、再生エネルギーを必要としないので、供給された水蒸気は凝縮せずにそのまま吸着塔を通過する。このために、一旦降下した吸着塔排出ガス流の圧力は、第3図(b)に示す通り、再び急上昇する( $T_3$ 参照)。

つまり、再生工程にある吸着塔から排出されるガス流の圧力は、水蒸気供給開始直後に於いて塔内の残留空気が押し出されることによって低かに上昇するが、 $\text{CO}_2$ が発生するまでは殆ど圧力上昇がない。しかし、 $\text{CO}_2$ が発生し始めるとこの圧力は急激に上昇する。そして、再生が終了した時点では、一旦降下した圧力が再

び急上昇する。

従って、緩衝した固体アミンが充填された吸着塔に水蒸気を供給しながら、吸着塔から排出されるガス流の圧力を監視し、

- ①  $\text{CO}_2$ の発生が開始したことに対応して最初に圧力が急上昇する時点 $T_1$ 、及び
- ② 再生が完了したことに対応して2度目に圧力が急上昇する時点 $T_2$ 、

を検知することにより、再生工程から高濃度 $\text{CO}_2$ を回収する時機並びに水蒸気の供給と停止して吸着塔を再生工程から吸着工程に切り換える時機を的確に知ることができる。

#### 【実施例】

本発明の方法を採用した $\text{CO}_2$ 除去装置の一例を示す。本例は2塔式の $\text{CO}_2$ 除去装置で一方の塔が吸着工程にあるとき、他方の塔は再生工程にあり、これを順次切り換えて運転することにより、 $\text{CO}_2$ を連続的に除去するものである。

今、吸着塔Aが吸着工程にあり、吸着塔Bが

再生工程にある場合について説明すると、吸着塔A及びBがそれぞれ吸着工程及び再生工程に切り換わった直後の各弁の状態は、

$V_{1A}, V_{2A}, V_{3A}, V_5, \dots \dots \dots$  開

$V_{1B}, V_{2B}, V_{3B}, V_6, \dots \dots \dots$  開

である。従って、供給ガスラインから吸引ファン1によって、吸着塔Aに供給されたCO<sub>2</sub>含有空気は、CO<sub>2</sub>が除去された処理ガスとして環境中に戻される。水蒸気発生装置2からの水蒸気は、吸着塔Bの下部から導入され、固体アミンを再生するが、再生工程前期に排出される残留空気は、再生ガスバイパス弁V<sub>6</sub>を通して供給ガスラインに戻される。

CO<sub>2</sub>が発生し始め、圧力が上昇したことを圧力センサー7で検知し、制御装置8からの信号でV<sub>5</sub>を開、V<sub>6</sub>を閉としてCO<sub>2</sub>の回収を開始する。CO<sub>2</sub>はリザーバタンク3、圧縮機4を経て貯蔵タンク5に送られる。再生が終了に近づくとき圧力が徐々に低下し、さらにCO<sub>2</sub>が殆ど発生しなくなった直後、前述したように水

蒸気による圧力上昇が現われるので、これを圧力センサー7で検知し、制御装置8からの信号で吸着塔A、Bを切り換える。尚、符号6は背圧調整弁を示す。

【発明の効果】

吸着塔内の固体アミンを水蒸気で再生する場合、再生によって生ずるCO<sub>2</sub>の発生速度と、吸着塔から排出されるガス流の圧力変化は、互いに相関関係にあるので、この圧力変化に着目して行う本発明の再生方法によれば、CO<sub>2</sub>を高濃度で、しかも安定した濃度で回収することができる。これに加えて、本発明の方法では再生終了時点を的確に把握できるので、再生不良や水蒸気の過剰供給を防止することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は吸着塔略図、第2図は吸着塔内の固体アミン充填層を再生する場合に於ける充填層温度の変化とCO<sub>2</sub>発生速度の変化を示す模式図、第3図(a)及び(b)は吸着塔内の固体アミン充填層を再生する場合に於けるCO<sub>2</sub>発生速度

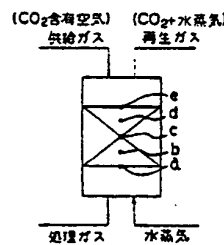
の変化と、吸着塔排出ガス流の圧力変化を示す模式図、第4図は2塔式CO<sub>2</sub>除去装置のフロー説明図である。

A,B:吸着塔、1:供給ガス吸引ファン、2:水蒸気発生装置、3:CO<sub>2</sub>リザーバタンク、4:CO<sub>2</sub>圧縮機、5:CO<sub>2</sub>貯蔵タンク、6:背圧調整弁、7:圧力センサー、8:制御装置、

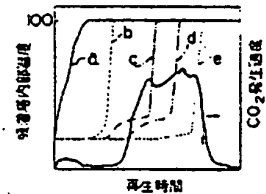
特許出願人 佐友重機械工業株式会社  
代理人弁理士 佐田守雄 外



第1図

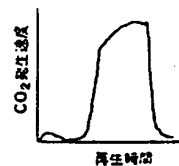


第2図

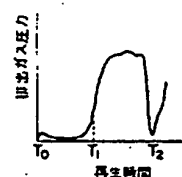


第3図

(a)



(b)



第4図

